

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2691751号

(45)発行日 平成9年(1997)12月17日

(24)登録日 平成9年(1997)9月5日

(51)Int.Cl. <sup>®</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 35/02			B 01 J 35/02	J
B 01 D 53/86			35/04	3 3 1 Z
B 01 J 35/04	3 3 1		A 61 L 9/00	Z
// A 61 L 9/00			B 01 D 53/36	J

請求項の数5(全6頁)

(21)出願番号	特願昭63-257105	(73)特許権者	999999999 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
(22)出願日	昭和63年(1988)10月14日	(72)発明者	本地 章夫 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社 日立製作所日立研究所内
(65)公開番号	特開平2-107339	(72)発明者	山下 寿生 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社 日立製作所日立研究所内
(43)公開日	平成2年(1990)4月19日	(72)発明者	川越 博 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社 日立製作所日立研究所内
		(74)代理人	弁理士 中本 宏 (外1名)
		審査官	中村 泰三

最終頁に続く

(54)【発明の名称】触媒構造体及びその製造方法と装置

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】反応ガスを流通させると同時に光を照射して光触媒反応を行わせる触媒構造体において、該触媒構造体が、反応ガス及び光が流通可能な三次元網目構造を有し、かつ金属、セラミックス、及びカーボンによる群から選択した少なくとも1種の基材に、活性炭と光触媒活性成分が担持された形態のものであることを特徴とする触媒構造体。

【請求項2】該活性炭と光触媒活性成分の合計が、触媒構造体全体に対して5～50重量%であり、活性炭に対する光触媒活性成分の重量比が、酸化物の場合に1以下、貴金属の場合に0.1以下である請求項1に記載の触媒構造体。

【請求項3】光触媒活性成分又はその誘導体を含有する溶液を活性炭に含浸させたものから得られるスラリー中

2

に、三次元網目構造体を浸漬してコーティングする工程、及びその後500°C以下で焼成する工程の各工程を包含することを特徴とする請求項1記載の触媒構造体の製造方法。

【請求項4】該スラリーが、該含浸後500°C以下で加熱処理して得られるもののスラリーである請求項3記載の触媒構造体の製造方法。

【請求項5】光触媒反応を実施するための反応装置が、光源と請求項1記載の触媒構造体を具備しており、かつ該触媒構造体の気孔率が、光源からの距離に対応して減少していることを特徴とする反応装置。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、光触媒反応のために好適な触媒構造体、その製造方法及び用途に関するものであり、用途は特に、

10

空気中に含まれる悪臭成分の除去に係り、特に冷蔵庫、空気調節器等の冷凍サイクル装置における空気循環系の悪臭除去に好適な空気脱臭装置に関する。

〔従来の技術〕

従来、冷蔵庫、空気調節器等の脱臭方法としては、実開昭47-22565号の様に活性炭等の吸着剤により吸着・除去する方法、あるいはオゾン酸化による方法等がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

光触媒反応は、これまで基礎的研究が主に行われていたが、いまだ本格的な実用化に至っていない。この大きな原因は、反応効率が低く、大量ガスの処理には向きであつたためである。すなわち従来光触媒はその形状が粉末状、粒状、ペレット状あるいはハニカム構造状が用いられていた。しかるに粉末状、粒状、ペレット状触媒では触媒の外表面積は大きく、したがつて反応活性点は多くなるが、最大の欠点は、工業的に使用する場合これらの形状の触媒は充てん層として使用するので光の照射効率が低いため高い反応率を得ることができないことがある。また圧力損失が大きく、動力費が高くなることも欠点である。ハニカム状触媒の場合、光照射率効率は粒状、ペレット状触媒に比べ向上するが、充分とはいがたい。また触媒の外表面積が小さいため反応活性点も少なく高い活性が得られない。

本発明は上記した欠点をなくし、反応活性点が多く、光照射効率が高くかつ圧力損失の少ない触媒構造体、その製造方法及び装置を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は触媒構造体に関する発明であつて、反応ガスを流通させると同時に光を照射して光触媒反応を行わせる触媒構造体において、該触媒構造体が、反応ガス及び光が流通可能な三次元網目構造を有し、かつ金属、セラミックス、及びカーボンよりなる群から選択した少なくとも1種の基材に、活性炭と光触媒活性成分が担持された形態のものであることを特徴とする。

本発明の第2の発明は、上記触媒構造体を製造する方法に関する発明であつて、光触媒活性成分又はその誘導体を含有する溶液を活性炭に含浸させたものから得られるスラリー中に、三次元網目構造体を浸漬してコーティングする工程、及びその後500°C以下で焼成する工程の各工程を包含することを特徴とする。

第3の発明は反応装置に関する発明であつて、光触媒反応を実施するための反応装置が、光源と上記第1の発明の触媒構造体を具備しており、かつ該触媒構造体の気孔率が、光源からの距離に対応して減少していることを特徴とする。

前記目的は、触媒構造体を三次元網目構造とすることにより達成される。

すなわち、光触媒反応の効率は、(1)いかに圧力損失が少なく外表面積を大きくして反応活性点を多くする

か、(2)いかに効率よく触媒に光を照射するか、によつて決まる。これらの点において本発明の三次元網目構造からなる触媒構造体は、その性状が第1図に示すように光が通りやすく、かつ外表面積を大きくする構造となつており、かつ圧力損失は小さいため従来にない優れた特性を有している。なお、第1-1図は、本発明の三次元網目構造体の構造及び作用の1例を示す模式図であり、第1-2図は該構造体の一部の1例の拡大模式図である。

本発明の三次元網目構造体は、従来のハニカム形に比べ三次元的に骨格が存在するため、当該外表面積は大きくなり反応活性点は増加する。また照射した光は直進するが、光源からは種々の角度で光は発生する。このためハニカム構造の場合反応に寄与する光は、ハニカムの孔に対して直進する光のみである。これに対し本発明の三次元網目構造体では、光源から発生する種々の角度の光を利用できるため、光照射効率が高く、したがつて光反応効率が高くなる。

なお、本発明の触媒構造体は、該三次元網構造を有する基材に、少なくとも光触媒成分が担持された形態のものであつてよい。しかし、その代りに該触媒構造体が、基材を使用せず、少なくとも光触媒活性成分が該三次元網目構造を有するものであつてもよい。

光触媒反応を利用した反応装置は、光触媒に光源(例えば紫外線ランプ)から発生する光エネルギーを与え(紫外線ランプの場合は紫外光)、このエネルギーで励起される触媒の電子を利用することにより、化学反応を起させるものである。

本発明者らは光触媒反応を利用した悪臭除去装置を検討し、従来より更に効率が高く、かつ低コストで脱臭することができる様鋭意検討してきた。その結果以下に詳述する様な三次元網目構造体からなる光触媒の作用により高効率、低コストで脱臭できる装置を開発した。

本発明の触媒構造体は、第1図に示すように、骨格が三次元的に入り組んだ三次元網目構造体である。

この場合、気孔率は75%以上であると圧力損失が小さく動力費が少なくてすむ。三次元網目構造体の材質としては、強度の点から鉄、ニッケル、チタンなどの金属、あるいはコージエライト、チタン酸アルミニウム、ムライト等のセラミックス、更に各種カーボン例えば黒鉛、アセチレンブラックなどである。これらのなかでも特にセラミックス、カーボンが望ましい。すなわちこれらの物質は多孔性を有するため、活性炭及び触媒活性成分を担持する際基材からのはく離が少なく好適である。

前記構造体に活性炭と光触媒活性成分であるTi、Cu、Zn、La、Mo、V、Sr、Ba、Ce、Sn、Fe、W、Mg、Alの各酸化物あるいは貴金属のいずれか、あるいはこれらの混合物を担持するが、この場合の作用機構は次の通りである。まず活性炭は反応ガス特に本発明では炭化水素、硫黄、窒素を含む有機化合物等の悪臭成分を吸着させる役

割を有し、次いで光触媒活性成分で光を照射することにより前記吸着した悪臭ガスを分解する機構である。この場合活性炭としては物理吸着により悪臭ガスを吸着させるため比表面積の大きいものほど良く、望ましくは200m<sup>2</sup>/g以上であれば良い。触媒活性成分としては本発明者は数多くの酸化物についてスクリーニングを行い、その結果上記した酸化物及び貴金属が特に分解活性が優れていることを見出した。またこれらの担持量を調べたところ、活性炭及び光触媒活性成分の合計が触媒構造体全重量に対し5～50重量%にすることが良いことがわかつた。すなわち5重量%未満では吸着・光触媒活性が小さく、50重量%超では圧力損失が大きくなること、触媒のはく離が生じることなどが起り実用的でないことがわかつた。また活性炭は光触媒活性成分に対し50重量%以上であれば、吸着及び光触媒活性が充分起ることがわかつた。そして活性炭に対する光触媒活性成分の重量比は、酸化物の場合に1以下、貴金属の場合に0.1以下であるのが好適であることも判明した。

以上の様な組織・構造からなる光触媒を製造する方法において最適な方法は次に示す通りである。

前記したように、1つの方法は、光触媒活性成分と共に、必要に応じ他の成分を含有させた網状の平板を積層すればよい。

また、前記したように、スラリー又は溶液中に三次元網目構造体を浸漬してコーティングし、次いで500°C以下で焼成してもよい。その1例としては、粉末状の活性炭と光触媒活性成分の水酸化物あるいは酸化物と水を混合しスラリー液とした後、該スラリー液に三次元網目構造体を浸漬しコーティングする。次いで500°C以下で焼成して光触媒を得ることができる。

更に他の1例としては、光触媒活性成分の水溶液塩類例えば硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩などを水に溶解し、該溶液を活性炭に含浸した後500°C以下で酸化分解する。次いで活性炭に活性成分が含まれるこの粉末に水を加えてスラリー液とし三次元網目構造体を該スラリー液に浸漬しコーティングし、500°C以下で焼成する。

焼成温度はいずれも500°C以下が望ましく、これより高温では活性炭の燃焼及び比表面積の減少が起り実用的ではない。なお、上記において、活性炭に直接酸化物等を含浸させ、そのスラリーを使用する場合には、前段の酸化熱分解処理工程が不要であることはいうまでもない。

前記各方法の大きな特長は、活性炭と光触媒活性成分を均一に混合することにより、吸着した悪臭ガスを効率よく分解する触媒構造体が得られることにある。すなわち活性炭に吸着した分子の近くに光触媒活性成分が存在しなければ分解反応が起らないので、活性炭と活性成分を層状あるいは不均一分散させることは望ましくなく、上記したスラリー含浸方法による製造方法は非常に有効である。

なお、本発明の触媒構造体を造る場合に、基材として三次元網目構造体を使用するときは、それらは公知のものでよく、例えばブリヂストン（株）から市販されているものでよい。これらは、従来公知のハニカム形とは、全く構造が異なるものである。

以上述べた様に本発明の触媒によれば、光照射効率が高く、反応場の多い高性能光触媒が得られる。

本発明の触媒構造体を反応装置に利用するには、光源の周囲に該構造体を配置すればよい。またその代りに、該構造体の内部に光源を配置してもよい。これらの場合、該構造体の気孔率は、光源からの距離に対応して減少させるのが好ましい。

これらの反応装置は、脂肪族化合物、硫黄化合物及び窒素化合物よりなる群のうちの少なくとも1種を含有する悪臭ガスの脱臭装置に利用するのが好適である。

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

#### 実施例1

四塩化チタン溶液200mlに5mol/lアンモニア水をかくはんしながら徐々に滴下し最終pHを8にし、水酸化チタンの沈殿物を得る。沪過したのち該水酸化チタン50g(TiO<sub>2</sub>として34g)と粉末状活性炭（粒径40μm）113g、水100mlを加え充分かくはんし、スラリー液を得る。基材がコーチエライトである気孔率85%の三次元網目構造体（50mm角、厚さ20mm）を前記スラリー液に浸漬し、乾燥した後300°Cで予備焼成する。所定のコーティング量とするために、予備焼成後更に3回スラリーコーティングを行つて、500°Cで2時間最終焼成を行い光触媒を得た。本触媒の組成は、活性炭と酸化チタンの総担持量は、全触媒構造体重量に対して40%、また活性炭に対する酸化チタンの重量比は0.3である。

#### 比較例1

50mm角で厚さ20mmのコーチエライト製ハニカム構造体〔200セル／（インチ）<sup>2</sup>〕を実施例1と同じ活性炭と酸化チタンからなるスラリー液に浸漬し、500°Cで2時間焼成し、光触媒を得た。本触媒の組成は実施例1と同様にした。

#### 実施例2

実施例1と比較例1で得た光触媒の光照射量を調べるために、第1図で示す様に触媒体の前面10cmの位置に光源（50W）を設置し、触媒後方の光照射量を光量計で測定した。その結果を第1表に示す。

第1表

触媒	光量(W)	光透過率(%)
実施例1	35	70
比較例1	15	30

第1表に示した様に実施例1の触媒は、比較例1に比べ光照射効率が高いことは明らかである。

## 実施例3

実施例1と比較例1の触媒を用いて実際の悪臭成分を用いてその除去率を求めた。実験方法は以下の通りである。ジメチルスルフィド[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S] 10ppmを含む空気を触媒層に200l/hで導入し、出口ガス中のジメチルスルフィドをガスクロマトグラフで定量する。この時触媒層の前面に光源(キヤノンランプ)を設置し、光照射を行う。触媒層前後の濃度差から除去率を求めた結果、実施例1の三次元網目構造体の場合は98%であつたのに対し、比較例1のハニカム構造体では63%であつた。この結果は実施例2で示した光照射効率が実施例1の触媒の方が格段に優れていたからであることは明らかである。

## 実施例4

四塩化チタンの水溶液を活性炭に含浸することにより触媒を調製した。粉末状活性炭(粒径40μm) 113gに、四塩化チタン70g(TiO<sub>2</sub>として30g)を希塗酸に溶解して含浸した。これを乾燥した後に、300°Cで焼成した。これに水100ml、及び実施例1で得られた水酸化チタンの沈殿物6g(TiO<sub>2</sub>として4g)を加え、混合してスラリーとした。このスラリー液に、コージエライトである気孔率85%の三次元網目構造体(50mm角、厚さ20mm)を浸漬し、乾燥した後に300°Cで予備焼成した。所定のコーティング量するために、予備焼成後更に3回スラリーコーティングを行つて、500°Cで2時間最終焼成を行い光触媒を得た。本触媒の組成は、活性炭と酸化チタンの総担持量は、全触媒構造体重量に対して40%、また活性炭に対する酸化チタンの重量比は0.3である。

## 比較例2

50mm角で厚さ20mmのコージエライト製ハニカム構造体[200セル/(インチ)<sup>2</sup>]に実施例4と同じ方法でコーティングして、光触媒を得た。本触媒の組成は実施例4と同様にした。

## 実施例5

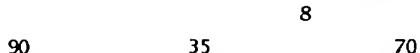
実施例4と比較例2の触媒を用いて、実施例3の方法で、ジメチルスルフィドの除去率を求めた。この結果、実施例4の三次元網目構造体の場合は96%であつたのに対し、比較例2のハニカム構造体では60%であつた。このことは実施例2で示した光照射効率の違いによることは明らかである。

## 実施例6

気孔率の異なる三次元網目構造体を用いて、実施例1の方法により光触媒を得た。気孔率が60~90%の三次元網目構造体を用いた。これらの光透過率を、実施例2の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

第2表

気孔率	光量(W)	光透過率(%)
62	6	12
72	17	34
80	33	66
85	35	70



第2表に示した様に気孔率が大きい程光透過率が高く、触媒への光照射効率が高いことがわかる。

## 実施例7

実施例6の光触媒を用いて、実施例3の方法で、ジメチルスルフィドの除去率を求めた。その結果を第2図に示す。すなわち第2図は、本発明の三次元網目構造体の気孔率(%, 横軸)とジメチルスルフィドの除去率(%, 縦軸)との関係を示すグラフである。第2図から10気孔率が75%以上のときに、70%以上の除去率が得られることが明らかである。

## 実施例8

基材として、コージエライト製三次元網目構造体の代りに、ニッケル製、カーボン製の三次元網目構造体を用い、実施例1の方法により光触媒を作製した。気孔率は、ニッケル製が87%、カーボン製が85%である。これらの触媒のジメチルスルフィドの除去率を実施例3の方法で測定した。その結果、ニッケル製の三次元網目構造体を用いた場合は、除去率96%、カーボン製の三次元網目構造体を用いた場合には、除去率97%が得られた。コージエライト製の場合とほぼ同じ除去率である。

## 実施例9

実施例1と同様の方法にて、酸化チタンの代りに、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用いて光触媒を作製した。活性炭と活性成分の総担持量は、全重量に対して40%、また、活性炭に対する活性成分の重量比は0.3である。

これらの触媒を実施例3の方法で、ジメチルスルフィドの除去率を測定した。その結果、酸化スズの場合に95%、酸化亜鉛の場合に98%、酸化鉄の場合に96%であつた。

## 実施例10

実施例4の方法で、四塩化チタンを活性炭に含浸し、乾燥、焼成後に、硝酸パラジウム[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]を含浸し、乾燥後、300°Cで焼成した。パラジウムの添加量は、酸化チタンとパラジウムの重量に対して、パラジウムが0.5重量%となるようにした。同様にして、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化鉄についても、パラジウムを添加した。パラジウム添加割合は、酸化チタンを用いた場合と40同一である。これらを用いて、実施例4の方法で光触媒を作製した。

これらの触媒を実施例3の方法により、ジメチルスルフィドの除去率を測定した。その結果、酸化チタンの場合には、98%、酸化スズの場合には98%、酸化亜鉛の場合には99%、酸化鉄の場合には98%という除去率が得られた。

## 実施例11

触媒の最終焼成温度の影響を調べた。実施例1の方法において、最終焼成温度を300、400、500、600、700°Cと変えて触媒を調製し、実施例3の方法で、ジメチルス

ルフィドの除去率を測定した。その結果を第3図に示す。

すなわち、第3図は最終焼成温度(℃、横軸)とジメチルスルフィドの除去率(%)、縦軸との関係を示すグラフである。最終焼成温度が500°Cを超えると、除去率が低下することがわかる。活性炭の燃焼あるいは比表面積の減少のためと推定される。

#### 実施例12

触媒構造体全体に対する、活性炭及び光触媒活性成分の全重量の影響を調べた。実施例1の方法で、活性炭と酸化チタンの総担持量を、全触媒構造体重量に対して1~60重量%の間で変えて、触媒を作製した。そして、実施例3の方法でジメチルスルフィドの除去率を測定した。その結果を第4図に示す。

すなわち、第4図は活性炭及び酸化チタンの割合(重量%、横軸)とジメチルスルフィドの除去率(%)、縦軸との関係を示すグラフである。第4図から5~50重量%のときに、高い除去率が得られることがわかる。

#### 実施例13

活性炭に対する活性成分の重量比の影響を調べた。実施例1の方法で、活性炭の重量に対する、酸化チタンの重量比を0.5~0.20の範囲で変えて、触媒を作製した。これらを実施例3の方法で、ジメチルスルフィドの除去率を測定した。その結果を第5図に示す。すなわち、第5図は活性炭に対する酸化チタンの重量比(横軸)とジメチルスルフィドの除去率(%)、縦軸との関係を示すグラフである。

第5図から、酸化チタンの重量比が1.0を超えると、除去率が低下することがわかる。

#### 実施例14

実施例1の触媒を用い、実施例3と同様の方法で、アンモニア、メチルアミン、及びアセトンの除去率を測定した。

その結果、アンモニアに対しては90%、メチルアミンに対しては92%、アセトンに対しては89%の除去率が得られた。

#### 実施例15

\* 水酸化チタン200g(TiO<sub>2</sub>として136g)と粉末状活性炭(粒径40μm)452gに水200ml及び有機バインダーを加えて混練した。これを三次元網目構造体に成形した。気孔率は85%であつた。これを用いて実施例3と同様の方法で、ジメチルスルフィドの除去率を測定したことろ、97%という値が得られた。

#### 実施例16

基材として、ニッケル網(10メッシュ)を用い、実施例1と同様の方法で光触媒を作製した。これを20枚積層して三次元化した後、実施例3と同様の方法で、ジメチルスルフィドの除去率を測定した。その結果95%の除去率が得られた。

#### 実施例17

気孔率が85%から60%に連続的に変化するコージエライト製三次元網目構造体を基材として、実施例1と同様の方法で光触媒を作製した。これを用いて実施例3と同様の方法で、ジメチルスルフィドの除去率を測定した。ただし、光照射面から遠ざかるにつれて気孔率が小さくなるように光触媒を配した。その結果98%という除去率が得られた。

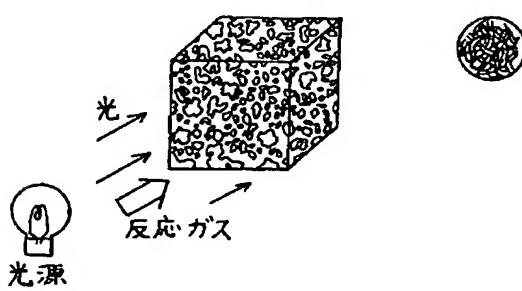
#### 【発明の効果】

本発明から成る触媒構造体を用いることにより、空気中に含まれる悪臭成分を光触媒反応により効率良く除去できると共に、圧力損失が少なく、安価な動力費で運転できる除去装置を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

第1-1図は本発明の三次元網目構造体の構造及び作用の一例を示す模式図、第1-2図は第1-1図の構造体の一部の1例の拡大模式図、第2図は本発明の三次元網目構造体の気孔率とジメチルスルフィドの除去率との関係を示すグラフ、第3図は最終焼成温度とジメチルスルフィドの除去率との関係を示すグラフ、第4図は活性炭及び酸化チタンの割合とジメチルスルフィドの除去率との関係を示すグラフ、第5図は活性炭に対する酸化チタンの重量比とジメチルスルフィドの除去率との関係を示すグラフである。

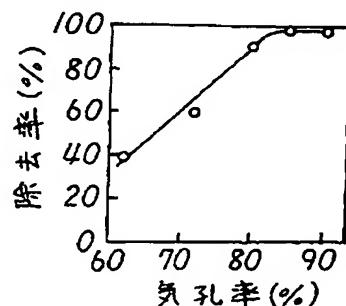
【第1-1図】



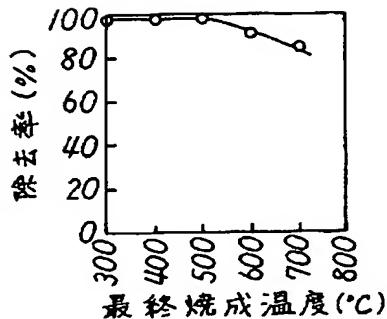
【第1-2図】



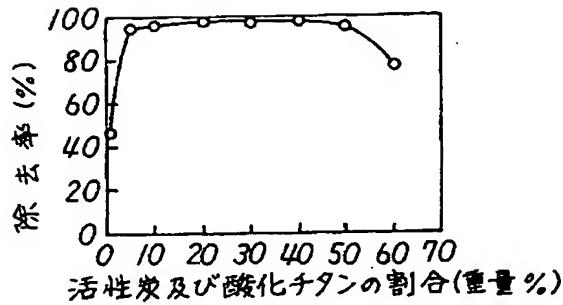
【第2図】



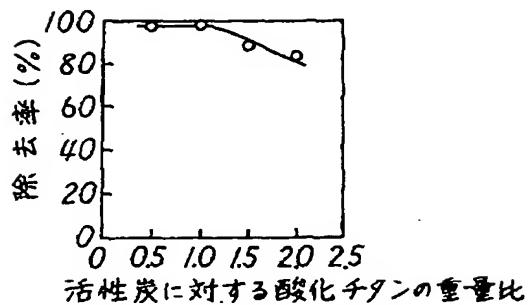
【第3図】



【第4図】



【第5図】



## フロントページの続き

(72)発明者 加藤 明 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社 日立製作所日立研究所内	(72)発明者 中 礼司 栃木県下都賀郡大平町富田800番地 株 式会社日立製作所栃木工場内
(72)発明者 渡辺 紀子 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社 日立製作所日立研究所内	(72)発明者 角田 照夫 栃木県下都賀郡大平町富田800番地 株 式会社日立製作所栃木工場内
(72)発明者 館 隆広 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社 日立製作所日立研究所内	(56)参考文献 特開 昭63-80833 (J P, A) 特開 昭57-187014 (J P, A) 特開 平1-139139 (J P, A) 特開 昭60-216827 (J P, A) 特開 平1-218635 (J P, A) 特開 平1-189322 (J P, A) 特開 平2-107388 (J P, A) 実公 昭59-31694 (J P, Y2)
(72)発明者 加茂 友一 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社 日立製作所日立研究所内	